

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-328026

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 5		G 0 2 F 1/1339	5 0 5
C 0 8 G 59/18	N L E		C 0 8 G 59/18	N L E

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-135145

(22) 出願日 平成7年(1995)6月1日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 朝隈 純俊

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 森 哲也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用シール材組成物、液晶表示素子の製造方法及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 液晶表示素子の生産性、歩留まりが向上し、かつ液晶表示素子の信頼性に優れる液晶表示素子用シール材、液晶表示素子の製造方法及びそれを用いた液晶表示素子を提供する。

【構成】 熱硬化性樹脂、放射線および／又は光重合性モノマー、硬化剤、無機充填材を必須成分とし、硬化反応に関与しない溶剤類を含まないことを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂、放射線および／又は光重合性モノマー、硬化剤、無機充填材を必須成分とし、硬化反応に関与しない溶剤類を含まないことを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物。

【請求項2】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項1記載の液晶表示素子用シール材組成物。

【請求項3】 放射線および／又は光重合性モノマーがラジカル重合性および／又はカチオン重合性である請求項1記載の液晶表示素子用シール材組成物。

【請求項4】 請求項1から3のいずれか1項に記載の液晶表示素子用シール材組成物が液晶表示素子用ガラスあるいはプラスチック基板の片側に塗布された後、放射線および／又は光を照射することにより放射線および／又は光重合性モノマーを反応させ、その後もう一方の基板を重ね合わせて加熱硬化により熱硬化性樹脂を反応させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項5】 請求項1から3のいずれか1項に記載の液晶表示素子用シール材組成物を用いた液晶表示素子。

【請求項6】 請求項4記載の液晶表示素子の製造方法により製造された液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶表示素子用シール材組成物、液晶表示素子の製造方法及びそれを用いた液晶表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、軽量、薄型、低消費電力等の特徴から液晶表示素子が広く普及している。液晶表示素子は、ガラス、あるいはプラスチックの基板で液晶を挟み込んだ構造となっているが、中の液晶が外部に漏れださないように周囲を接着剤により封止する必要があり、一般にその接着剤を液晶表示素子用シール材（略して液晶シール材）と呼んでいる。

【0003】 現在、この液晶シール材には広く熱硬化性のエポキシ樹脂が用いられているが、液晶表示素子の生産性、歩留まり向上や液晶表示素子の信頼性向上のためにより優れた液晶シール材が求められている。

【0004】 例えば一般的な液晶表示素子の製造工程において、液晶シール材はスクリーン印刷あるいはディスペンサーにより基板の片側に塗布され、含まれている溶剤を除去するために50℃から100℃程度の温度でプリベークという加熱工程を行い、その後もう一方の基板を重ね合わせて100℃から200℃の温度で本硬化が行われる。しかし、溶剤を除去するためのプリベーク工程では溶剤が完全に除去されることはなく、本硬化されたシール材に残存する溶剤が液晶中へ溶出し、表示特性を低下させる原因となったりする場合がある。また、プリベーク工程には一般的に10分から60分必要であり、この時間を短縮することも求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の液晶シール材に比べ、液晶表示素子の生産性、歩留まりが向上し、かつ液晶表示素子の信頼性に優れた液晶表示素子用シール材、液晶表示素子の製造方法及びそれを用いた液晶表示素子を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、熱硬化性樹脂、放射線および／又は光重合性モノマー、硬化剤、無機充填材を必須成分とし、硬化反応に関与しない溶剤類を含まないことを特徴とする液晶表示素子用シール材組成物、および前記シール材組成物が液晶表示素子用基板の片側に塗布された後、放射線および／又は光を照射することにより放射線および／又は光重合性モノマーを反応させ、その後もう一方の基板を重ね合わせて加熱硬化により熱硬化性樹脂を反応させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法、および上記シール材組成物を使用し上記製造方法にて製造された液晶表示素子についてである。

【0007】 本発明で使用される熱硬化性樹脂は特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂を使用した場合に特に良好な特性が得られる。エポキシ樹脂としては特に限定されることはなく、一般にビスフェノールA型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が使用される。これらは一種または二種以上併用して使用される。

【0008】 又、放射線および／又は光重合性モノマーとしても特に限定されるものではないが、重合反応がラジカル重合性、あるいは放射線および／又は光によるカチオン開始反応による重合性モノマーが適している。それらの例としては、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、ビニルエステル、スチレン、エポキシ基等を分子内に1個以上含むモノマーがあり、これらは一種または二種以上併用して使用される。さらに、放射線および／又は光による重合反応においては、適当な開始剤を併用することができる。

【0009】 又、熱硬化性樹脂の硬化剤も特に限定されるものではないが、一般的にアミン系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、ジシアンジアミド、ヒドラジッド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤等が使用可能であり、さらには保存性を向上させるためにこれらの

(3)

3

マイクロカプセル化硬化剤、アダクト型硬化剤等が使用可能であり、さらに硬化促進剤を併用することもできる。硬化促進剤としては、アミン系化合物、リン系化合物、イミダゾール系化合物、尿素系化合物等が一般に使用される。

【0010】さらに、本発明の液晶表示素子用シール材組成物には、印刷加工性の確保や、印刷パターンの乱れ等を防ぐ目的で、各種金属の炭酸塩、硫酸塩、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸カリウム等の無機充填材が使用され、その添加量としては樹脂分100重量部に

対して2から60重量部の範囲が適当である。

【0011】又、本発明の液晶表示素子用シール材組成物には、硬化反応に関与しない溶剤類が含まれない。そのため、従来の液晶シール剤でしばしば問題となる、硬化物内に残存する溶剤が液晶中にしみだすことによる液晶表示素子の表示不良等をおこすことがない。

【0012】さらに本発明において必須成分である前記の熱硬化性樹脂、放射線および／又は光重合性モノマー、硬化剤、無機充填剤の他に、必要に応じてカップリング剤、消泡剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0013】本発明の液晶表示素子用シール材組成物を使用し、液晶表示素子を製造するにあたっては、以下に示す工程がとられる。まず、従来と同様に液晶表示素子用のガラス、あるいはプラスチックの基板の一方に、スクリーン印刷法、ディスペンサー塗布法等によりシールパターンを形成し、放射線および／又は光を照射することにより、放射線および／又は光重合性モノマーを重合させる。この状態でシール材の流動性はほとんどなくなるが、シール材中に含まれる熱硬化性樹脂は未反応の状態に残存している。次に、もう一方の基板を貼り合わせ、加熱することにより熱硬化性樹脂を反応させ2枚の基板を接着する。

【0014】この製造方法の特徴は、従来の溶剤を含む液晶シール材が、シールパターン形成後のプリベークにより溶剤をある程度揮散させることにより室温あるいは60℃程度の温度域でタック性を発現させ、もう一方の基板を貼り合わせた状態で2枚の基板を固定するのに対し、本発明では、従来のプリベークによる溶剤揮散によるタック性の付与を放射線および／又は光重合性モノマーを重合することにより行うというものである。その利点としては、溶剤を含まないため、残存溶剤の問題が全くないということ、放射線および／又は光による放射線および／又は光重合性モノマーの重合が数秒から数分といった短時間でできるということである。また、従来の液晶シール材を使用する際にシール材組成物やプリベーク条件によってはタック性が不十分な場合があるが、その解決策として、UV硬化樹脂で補強するといったことが行われるが、本発明ではそのような工程も必要ない。

【0015】さらに、従来の溶剤を含む液晶シール材に使用されている溶剤は一般に沸点が100℃以上の高沸点

4

溶剤であることから、溶剤をできるだけ揮散させるために、可能な限り高温でプリベークを行うことが好ましいが、一方、高温でプリベークを行うと樹脂の硬化も進行してしまうという問題が起こる。この問題は、より低温でのシール材の硬化が求められるに伴い一層解決困難なものとなる。特に、基板にプラスチックを使用する場合、基板の耐熱性がガラスに比べ格段に低いため大きな問題となっている。この点で、プリベークの必要がない。本発明は、熱硬化性樹脂の硬化温度をシール材組成物の保存性に問題がない範囲で低温にすることが容易であるという特徴も有している。

【0016】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0017】（実施例1）熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、エピコート828）100重量部、光重合性モノマーとしてエポキシアクリレート（昭和高分子社製、リポキシVR-60）15重量部、硬化剤としてジシアンジアミド20重量部、無機充填剤として微細シリカ（日本アエロジル社製、アエロジルR972）5重量部、球状シリカ（アドマテックス社製、S0-C4）15重量部、光重合開始剤（チバガイギー社製、イルガキュア651）2重量部を攪拌混合し、さらに3本ロールにて混練して接着剤組成物を得た。

【0018】次に、この接着剤組成物に直径6μmの球状シリカスペーサーを1%混合し、以下の要領で液晶セルを作製した。

（シール材塗布）250メッシュのステンレススクリーン版を用いて配向膜を形成させたITO付きガラス基板上（1辺3cmの正方形）に線幅0.3mmの正方形のパターンをスクリーン印刷。

（光照射）高圧水銀ランプ10秒照射（2000 mJ / cm²）

（貼り合わせ、加熱硬化）配向膜を形成させたITO付きガラス基板を、配向方向がシール材を印刷した基板の配向処理方向に対して90度になるように貼り合わせ、1kg / cm²の圧力をかけた状態で熱風乾燥機中150℃ / 120分加熱硬化させた。

（液晶注入、封口）シアノ系液晶（メルク社製、ZLI-1132）を注入し、注入口をアクリル系UV硬化樹脂で封口した。

上記要領において、シール材スクリーン印刷後の光照射により、エポキシアクリレートの架橋反応がおこり、シール材表面はタックフリーの状態であるが、もう一方の基板を圧着することによりシールパターンがつぶれ2枚の基板が固定された。

【0019】評価は以下に示す項目を行った。

（1）加熱硬化後の接着力（ナイフによるガラス基板の引きはがし）。（2）プレッシャークッカーテスト（液晶セルを125℃ / 100%RH / 2.3気圧下24時間処理した

(4)

5

後、±3Vの矩形波を印加し表示のムラを評価) 評価の結果は表2に示す通りである。

【0020】(実施例2-6) 実施例1と同様な操作により表1に示す組成でシール材組成物を調製し、実施例1と同様な手順にて液晶セルを作製した。組成物の内容、セル作製条件は表1、評価の結果は表2に示す通りである。 *

表1

実施例	シール材組成物(重量部)			セル作製条件 加熱硬化条件
	熱硬化性樹脂	放射線及び/又は 光重合性モノマー	硬化剤	
2	ビスフェノールA型エポキシ エポコート828(油化シェル) 100	ウレタンアクリレート AT-600(共栄社化学) 20	アジピン酸ジヒドラジド 15	150℃/120分
3	ビスフェノールA型エポキシ エポコート828(油化シェル) 80 ナフタレン型エポキシ EP-4032(大日本インキ) 20	エポキシアクリレート リポキシSP-1509H(昭和高分子) 30	アダクト型硬化剤 アミキュアNY-B(味の素) 20	120℃/90分
4	ビスフェノールF型エポキシ エポコート807(油化シェル) 100	エポキシアクリレート リポキシSP-1509H(昭和高分子) 30	ジシアンジアミド 20	160℃/90分
5	ビスフェノールA型エポキシ エポコート828(油化シェル) 70 ポリエチレングリコール型エポキシ エポライト40E(共栄社化学) 30	エポキシアクリレート リポキシSP-1509H(昭和高分子) 30	マイクロカプセル型硬化剤 ノバキュアHX-3742(旭化成) 30	120℃/60分
6	ビスフェノールA型エポキシ エポコート828(油化シェル) 70 ポリエチレングリコール型エポキシ エポライト40E(共栄社化学) 30	エポキシアクリレート リポキシSP-1509H(昭和高分子) 30 N,N-ジメチルアクリルアミド 10	アジピン酸ジヒドラジド 15	160℃/90分

【0022】(実施例7) 熱硬化性樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エポコート828) 100重量部、放射線重合性モノマーとしてスチレン 15重量部、硬化剤としてジシアンジアミド20重量部、無機充填剤として微細シリカ(日本アエロジル社製、アエロジルR972) 5重量部、球状シリカ(アドマテックス社製、S0-C4) 15重量部を攪拌混合し、さらに3本ロールにて混練して接着剤組成物を得た。

【0023】次に、この接着剤組成物に直径6 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1と同様の要領で液晶セルを作製した。但し、実施例1での光照射の操作の代わりに⁶⁰Coからの γ 線を1 Gy/sの線量率で照射した。上記要領において、シール材スクリーン印刷後の放射線照射により、スチレンの重合反応がおり、シール材表面はタックフリーの状態となるが、もう一方の基板を圧着することによりシールパターンがつぶれ2枚の基板が固定された。実施例1と同様に評価を行い、その結果を表2に示した。

【0024】(比較例1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エポコート828) 80重量部、 α -クレゾールニボラック型エポキシ樹脂(住友化学社製、ESCN195LB) 20重量部、硬化剤としてジシアンジアミド15重量部、無機充填剤として微細シリカ(日本アエロジル社製、アエロジルR972) 5重量部、球状シリカ(アドマテックス社製、S0-C4) 15重量部、溶剤としてメチルカルビトール10重量部を攪拌混合し、さらに3本ロールにて混練して接着剤組成物を得た。次に、この接

* (組成物のうち、熱硬化性樹脂、放射線および/又は光重合性モノマー、硬化剤以外は実施例1と同様、またセル作製条件のうち、加熱硬化工程以外は実施例1と同様)

【0021】

【表1】

着剤組成物に直径6 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、実施例1と同様にスクリーン印刷によりシール材を塗布した後、光照射は行わず90℃/30分プリベークを行い、あとは実施例1と同様な操作で液晶セルを作製した。評価の結果は表2に示す通りである。プリベーク工程で溶剤の揮散がどの程度であるかをGC-MSにより測定したところ組成物に含まれていた溶剤の約50%が残存していた。

【0025】(比較例2) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エポコート828) 80重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、エポコート1001) 20重量部、硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド20重量部、無機充填剤として微細シリカ(日本アエロジル社製、アエロジルR972) 5重量部、球状シリカ(アドマテックス社製、S0-C4) 15重量部、溶剤としてメチルカルビトール10重量部を攪拌混合し、さらに3本ロールにて混練して接着剤組成物を得た。(無機充填剤として比表面積が5m²/g以上のシリカを含んでいない)

次に、この接着剤組成物に直径6 μ mの球状シリカスペーサーを1%混合し、比較例1と同様の要領で液晶セルを作製した。評価の結果は表2に示す通りである。比較例1と同様にプリベーク工程後の残存溶剤量を測定したところ約40%残存していることがわかった。

【0026】

【表2】

(5)

7

表 2

8

	加熱硬化後の接着力	プレッシャークッカーテスト
実施例 1	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 2	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 3	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 4	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 5	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 6	ガラス板破壊	表示ムラなし
実施例 7	ガラス板破壊	表示ムラなし
比較例 1	ガラス板破壊	表示ムラあり
比較例 2	ガラス板破壊	表示ムラあり

【0027】

【発明の効果】本発明で示した液晶表示素子用シール材および液晶表示素子の製造方法を用いた液晶表示素子

は、従来の液晶シール材および製造方法に比べ、液晶表示素子の生産性、歩留まりが向上し、かつ信頼性に優れた液晶表示素子を提供する。